Das

Caryophyllinenroth.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Pflanzenfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

vorgelegt von

Hugo Bischoff

aus Dürkheim.

Tübingen, 1876.

Druck von Heinrich Laupp.

Die Zahl der Pflanzenfarbstoffe, welche bis jetzt scharf characterisirt oder als chemische Individuen dargestellt wurden, ist keineswegs eine sehr beträchtliche. Es ist der Grund dieser Thatsache wohl zunächst darin zu suchen, dass bei der grossen Mannigfaltigkeit, in der die Farbstoffe in dem Pflanzenorganismus vorkommen, die meisten derselben nur in sehr geringen Mengen auftreten und äusserst leicht der Zersetzung unterworfen sind.

Selbst für widerstandsfähigere, wie Ruberythrinsäure, Indigotin u. s. w. waren es zumeist besonders günstige Verhältnisse, wie Massenproduction u. s. w., welche dem Chemiker hinreichendes Material zu eingehenderem Studium zur Verfügung stellten. Für eine Menge anderer Pflanzenfarbstoffe aber bleibt zur Beantwortung von Fragen, welche, über deren Characterisirung und chemisches Verhalten an uns herantreten kaum mehr übrig, als zunächst unsere Aufmerksamkeit auf die Feststellung allgemeiner Beziehungen, auf Gruppirung und etwaige Analogieen mit bereits genauer gekannten Repräsentanten solcher Gruppen zu lenken.

In dieser Richtung haben neben dem chemischen Verhalten der Farbstoffe besonders auch die in neuester Zeit vielfach in Anwendung gebrachten spectroscopischen

Untersuchungsmethoden werthvolle Aufschlüsse verschafft, wie die schönen Arbeiten von Pringsheim über die im Pflanzenreiche so verbreitete Gruppe der Chlorophyllfarbstoffe bewiesen haben. Auch diese erwiesen sich als nicht isolirbar, noch durch chemische Reactionen allein characterisirbar. — Wohl war es möglich für diese Farbstoffgruppe, auf Grund analogen Vorkommens in morphologisch gleichwerthigen Organen und der im Stoffwechsel voraussichtlich sich ergebenden Veränderungen, Folgerungen über deren Zusammengehörigkeit aufzustellen, welche auf experimentellem Wege sodann vollständig ihre Bestätigung fanden; es dürften jedoch von einem andern Gesichtspunkte aus sich gleichfalls werthvolle Anhaltspunkte ergeben, soweit es sich um Orientirung und Gruppirung von Farbstoffen handelt, nämlich unter Berücksichtigung jener inductiven und deductiven Schlüsse, welche uns die Descendenztheorie zu ziehen erlaubt.

Sowie die Individuen aus unter einander verwandten Arten und Familien immerhin nur Umänderungen in der Ausbildung einzelner Organe erfahren haben, so mögen auch für dieselben Pflanzen die jeweilig als Baumaterial dienenden oder im Stoffwechsel als sog. Nebenproducte erzeugten Stoffe wesentlich noch übereinstimmen und auch in ihrem chemischen Aufbau sich nahe stehen oder sogar identisch sein. Wie anders liesse sich sonst bei den Coniferen das Auftreten von so zahlreichen Terpenarten, von sich so nahe stehenden Alkaloiden bei den Solaneen und Papaveraceen, von Glycosiden in den Familien der Salicineen und Scrophularineen u. s. w. befriedigend erklären?

Nicht zu gewagt schien daher die Folgerung, dass

jene prachtvollen rothen Farbstoffe, welche in verschiedenen Familien der Caryophyllinen und bei diesen wieder in zahlreichen Arten, Abarten und Varietäten auftreten, sich chemisch nahestehend ja identisch sein mögen.

Diesen Nachweis zu liefern, sowie die genauere chemische Characterisirung dieses Farbstoffes festzustellen, wenn möglich denselben zu isoliren, und auf eine in ihren chemischen Beziehungen gekannte Farbstoffgruppe zurückzuführen, war die Aufgabe, welche ich in dieser Arbeit zu lösen suchte.

Bei den Caryophyllinen oder Centrospermen, vorwiegend einjährigen oder perennirenden Pflanzen, finden sich besonders innerhalb der Familien der Chenopodiaceen, Amaranthaceen, Polygoniaceen, Portulaccaceen und Phytolaccaceen sehr zahlreiche Repräsentanten, welche bald in allen Pflanzentheilen, bald nur in Wurzeln oder Blättern, Stengeln, Blüthen und Früchten mehr oder minder intensiv rothgefärbt erscheinen.

Es standen mir aus diesen Familien als Material zu meinen Untersuchungen zunächst zu Gebote:

1. Chenopodiaceae
   - Chenopodium Quinoa.
   - Beta vulgaris, var. rubra.
2. Amaranthaceae
   - Amaranthus caudatus.
   - Amaranthus salicifolius.
   - Celosia (?).

3. Phytolaccaceae
   Phytolacca decandra.
4. Portulaccaceae
   Portulacca (?).
5. Polygoneae
   Rumex acetosa.
   Polygonum Fagopyrum.

Was nun unsere seitherigen Kenntnisse über die in diesen Pflanzen auftretenden rothen Farbstoffe betrifft, so wäre allein eine Arbeit Sorby's (Quaterly Journal of microscop. sciences. London 1869) zu erwähnen, in welcher derselbe den Farbstoff der Phytolacca decandra in den Bereich seiner spectroscopischen Untersuchungen gezogen hat. — Der Saft dieser Beeren wird in Frankreich vielfach zum Tingiren von Rothwein benützt. — Sorby fand, dass derselbe zwei Absorptionsstreifen in Grün gebe, welche in alkoholischer Lösung deutlicher zum Vorschein kommen wie in wässeriger.

Ueber den Farbstoff der übrigen oben angeführten Pflanzen, wie überhaupt der Caryophyllinen, liegen weiter keine Angaben vor, welche über die zu beantwortenden Fragen irgend einen Aufschluss gewähren könnten.

Den Nachweis der Identität dieser Farbstoffe unternahm ich zunächst in zwei nebeneinander laufenden Versuchsreihen, eine, auf deren spectroscopischem Verhalten begründete, und eine zweite, auf chemischen Reactionen beruhende.

Wenn seither auch nicht alle Hoffnungen sich erfüllt haben mochten, welche auf die Verwendung des Spectroscops bei analytischen Methoden zur Characterisirung der Farbstoffe, Nachweisung von Verfälschungen

u. s. w. gesetzt wurden, so bleibt doch unbestritten, dass damit für jene Farbstoffe, welche durch schärfer begrenzte Absorptionsstreifen sich auszeichnen, sehr werthvolle Anhaltspunkte gewonnen werden, die fast untrügliche Schlüsse über die Identität zweier Farbstoffe erlauben, wenn zugleich analoge chemische Reactionen bestätigend zur Seite stehen.

Zu meinen spectroscopischen Untersuchungen verwendete ich das zu solchen Zwecken ausgezeichnet sich bewährende Sorby-Browning'sche Taschenspectroscop (Schellen, Spectralanalyse 1870, S. 111). Die Lage der Absorptionsstreifen lässt sich damit leicht und sicher bei Sonnenlicht feststellen, wenn der Spalt so verengert wird, dass die Frauenhofer'schen Linien gerade zum Vorschein kommen.

Als sehr zweckmässig erwies sich, zur Aufnahme der Farbstofflösungen Glasprismen zu verwenden in der Form, wie die in den Laboratorien benützten Indigoprismen, aus zwei unter sehr spitzem Winkel sich berührenden Glasplatten hergestellt; einfaches Verschieben des Prismas genügt, jede beliebig optisch dichte Schicht vor den Spalt bringen zu können, was sonst gleich rasch weder durch geeignete Verdünnung, noch durch Zugiessen oder Entfernung der erforderlichen Flüssigkeitsmenge zu erreichen ist. Da die Farbstoffe der Caryophyllinen in verdünnterer Lösung je nach Reinheit schärfere Absorptionsstreifen und erst bei grösserer Concentration der Lösungen ein continuirlich erscheinendes Absorptionsspectrum zeigen, so wählte ich zum Vergleichen derselben 1) eine Minimalabsorption bei jener Dichtigkeit, bei welcher gerade die Bänder scharf zum Vorschein

kamen, 2) eine Maximalabsorption, wenn solche ziemlich gesättigt, continuirlich auftrat.

Wie das Lösungsmittel, so hat auch die Wahl der Säuren, welche zum Ansäuren der Lösungen benützt werden, einigen Einfluss auf die Absorptionsspectren. Ich wählte hiezu Essigsäure, in einer Menge von 4—5% hinzugefügt. Mit dieser Versuchsreihe correspondirend verglich ich die Einwirkung von Kaliumhydroxyd. Es schien mir dieses Reagens den Vorzug desswegen zu verdienen, weil durchgreifendere Unterschiede sich ergeben möchten — nicht nur modificirende auf die Farbennüancen, wie solche durch Natriumcarbonat oder geringe Mengen Ammoniak, meist vorübergehend, hervorgebracht werden, sondern auch gänzlich farbenaufhebende, wie für die Gruppe der Anilinfarbstoffe so characteristisch. Hierdurch wird der Vortheil geboten, spectroscopisch auch Farbstoffgemenge unterscheiden zu können.

Was ferner noch den zweiten Theil der mir in meiner Versuchsreihe gestellten Aufgabe betrifft, das chemische Verhalten des rothen Farbstoffes der Caryophyllinen festzustellen, seine Isolirung, sowie den Nachweis über dessen Zusammengehörigkeit mit bekannten Farbstoffgruppen zu versuchen, so habe ich als Material hiezu die in grösserer Menge zur Verfügung stehenden Beeren der Phytolacca benutzt, welche neben den dunkeln Varietäten der Beta vulgaris, var. rubr. am reichsten an Farbstoff sich ergaben und denselben in reinster Form enthalten.

I.

Spectroscopische Untersuchung.

1. Farbstoff der Phytolacca decandra.

Der rothe Farbstoff der Phytolacca ist am reichlichsten in den völlig reifen Beeren enthalten; stark gefärbt sind ausserdem die Fruchtstiele; derselbe erstreckt sich theilweise in die dickeren Stengel der Pflanze.

Wie schon erwähnt, hat bereits Sorby gefunden, dass derselbe zwei Absorptionsstreifen in Grün gibt. Ferner führt Sorby an, dass derselbe einer rascheren Zersetzung unterliege, als der Farbstoff des Rothweins, das sog. Oenolin.

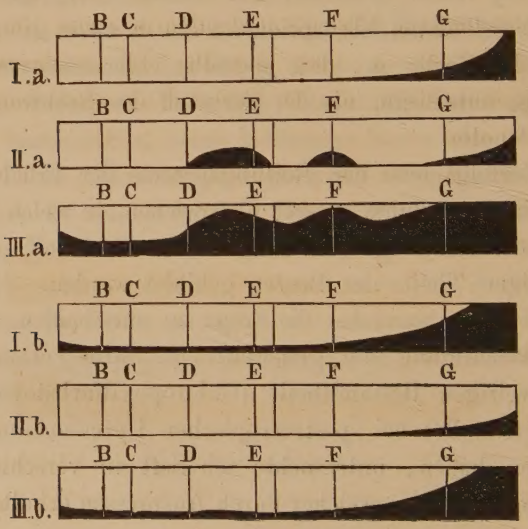
Verfolgt man den Reifungsprocess der Früchte von Phytolacca, so muss vorerst überraschen, in welch kurzer Zeit so überaus grosse Mengen von Farbstoff in dem fleischigen Theile der Beeren gebildet werden.

Um hier zunächst die Frage zu entscheiden, welche Berücksichtigung die gleichfalls im Safte vorhandenen anderweitigen Bestandtheile (Chlorophyllfarbstoffe, sog. Extractivstoffe) bei spectroscopischen Untersuchungen zu erfahren haben, untersuchte ich Saft in verschiedenen Reifungsperioden, welcher durch Auspressen erhalten und

durch Zusatz von 10—15% Alkohol vor rascher Zersetzung geschützt wurde. Fig. I. a. gibt das Säureabsorptionsspectrum in einem Entwicklungsstadium, in welchem die ersten Spuren von rothem Farbstoff auftreten — nur der blaue und violette Theil des Spectrums zeigt Absorption. Fig. I. b. stellt das Alkali-Absorptionsspectrum in gleichem Entwicklungsstadium dar; dasselbe zeigt stärker hervortretende continuirliche Absorption.

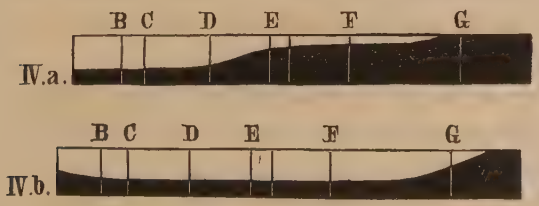
Allmählig tritt bei weiterem Fortschreiten der Entwicklung, der intensiveren Färbung des Saftes entsprechend, verstärkte Absorption in Grün, jedoch noch continuirlich mit Blau und Violett auf.

Bei voller Reife der Beeren, jenem Punkte, wo die grösste Menge des rothen Farbstoffes gebildet und derselbe noch keiner weiteren Veränderung ausgesetzt sein könnte, erhielt ich die in Fig. II. und III. gegebene Spectren.



Es treten hier im Säurespectrum zwei Absorptionsstreifen zwischen D und F, ein breiterer und ein schmälerer, auf, welch ebei Minimalabsorption, Fig. II. a., scharf zum Vorschein kommen, bei Maximalabsorption, Fig. III. a., in ein continuirliches Band zusammenfliessen. Beim Alkalispectrum, Fig. II. b. und Fig. III. b., verschwindet die Absorption bei D und F sofort vollständig und es bleibt nur jene profuse Absorption, welche in Fig. I. b. auch der Saft der Beeren gibt, bevor der rothe Farbstoff gebildet worden ist.

Um die Umwandlung dieses Farbstoffes zu prüfen, liess ich den Saft der reifen Beeren — mit 25% Alkohol vermischt, um Gährung zu verhindern — längere Zeit bei Licht- und Luftzutritt stehen; es verlor derselbe ziemlich rasch an Farbenintensität und damit correspondirend nahm die scharfe Begrenzung der Absorptionsstreifen im Säure-Absorptionsspectrum ab. Dieselben flossen zusammen und zuletzt resultirte eine continuirliche Absorption, wie solche in Fig. IV. a. gegeben ist. Das Alkalispectrum, Fig. IV. b., zeigt analoges Verhalten, wie dasjenige, welches ich für den Saft der unreifen sowohl wie reifen Phytolaccabeeren nachwiess.



Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die beiden Absorptionsstreifen im Grün dem

reinen unzersetzten Farbstoff der Phytolacca eigen und für denselben characteristisch sind; ferner, dass durch Kaliumhydroxyd jene Streifen verschwinden, gleichlaufend mit der hiedurch stattfindenden Entfärbung, und dass die continuirliche Absorption des durch Kaliumhydroxyd gelb gefärbten Phytolaccasaftes nicht dem rothen Farbstoff, sondern vorwiegend andern gleichzeitig darin enthaltenen Körpern, veränderten Chlorophyllfarbstoffen, Extractivstoffen, zersetztem rothen Farbstoff, zuzuschreiben sei, endlich, dass für den reinen Farbstoff bei Einwirkung von Licht und Luft mit Abnahme der Absorptionsstreifen, die Abnahme der Farbenintensität gleichen Schritt hält, und damit Umwandlung und chemische Zersetzung verbunden ist.

2. Farbstoff von Beta vulgaris, var. rubr.

Diese durch Kultur erzeugte Varietät der Beta vulgaris enthält besonders angehäuft an den fleischigen als Nahrungsmittel dienenden Wurzeln oft beträchtlichere Mengen rothen Farbstoffes, wodurch Nüancirung von blassrosa bis fast zu schwarz bedingt ist; jene zur Gewinnung des Zuckers cultivirte Varietät ist frei davon. Auch Blätter und Stengel der rothen Varietät sind mehr oder weniger reich an Farbstoff, wenn auch hier durch Chlorophyllgehalt theilweise verdeckt.

Der aus frischen, sehr farbstoffreichen Wurzeln durch Extraction mit Alkohol gewonnene Farbstoff gab mir deutlich die zwei Bänder in Grün, Fig. II. a., zu erkennen — bei Alkalienzusatz sofort verschwindend. Maximalabsorptionsspectra waren nahezu mit Fig. III. a. und b. übereinstimmend.

3. Farbstoff von Chenopodium Quinoa.

Die Inflorescencen und die Oberfläche der Stengel sind daran sehr reichhaltig.

Das Essigsäurespectrum zeigte die Streifen in Grün, welche bei Alkalizusatz wie bei Phytolocca verschwanden.

4. Farbstoff von Amaranthus salicifolius, Amaranthus caudatus, Celosia.

Diese sind durch schöne rothe Farbe theils der Stengel, der Blätter, insbesondere aber der Inflorescenzen und Fruchtstände ausgezeichnet und werden deshalb vielfach als Zierpflanzen benützt.

Auch hier gelang es leicht, sehr stark gefärbte Lösungen von analogem spectroscopischem Verhalten wie oben zu erhalten.

5. Farbstoff von Portulacca, Rumex- und Polygonumarten.

Diese, in verschiedenen Pflanzentheilen, wenn auch in geringerer Menge vorhanden, liessen noch die vermehrte Absorption in Grün wahrnehmen, mit gleichem Verhalten gegen Kaliumhydroxyd, wie die Farbstoffe der erwähnten Pflanzen.

Zweifellos wären noch zahlreiche Repräsentanten aus den Caryophyllinen in diesen Versuchsreihen aufzuführen mit analogen spectroscopischen Eigenschaften des in denselben in grösserer oder geringerer Menge auftretenden rothen Farbstoffes. Das übereinstimmende Verhalten aber der von mir untersuchten Arten der verschiedenen Fa-

milien möchte schon jetzt endgiltig zu dem Schlusse berechtigen, soweit solches durch spectroscopische Untersuchungen allein gerechtfertigt werden kann, dass der den Caryophyllinen eigene rothe Farbstoff identisch und in reinem, unzersetztem Zustande durch zwei characteristische Streifen in Grün ausgezeichnet ist, welche beide nach Zusatz von Kaliumhydroxyd sofort verschwinden.

II.

Chemisches Verhalten, Isolirung des Farbstoffes der Caryophillinen.

Die völlig gereiften Früchte von Phytolacca, aus erbsengrossen, saftigen Beeren bestehend, sind, wie bereits erwähnt, am reichsten an rothem Farbstoff. Derselbe bildet sich im Laufe weniger Tage schon in dem zuvor fast farblosen Saft enthaltenden Fruchtfleisch, worin die schwarzen Samen eingebettet sind. Durch Zerquetschen und Versetzen mit gleichem Volum Alkohol wurde eine prachtvolle intensiv roth-violette Farbstofflösung dargestellt.

Von deren Verhalten zu Reagentien wäre zunächst anzuführen:

Kaliumhydroxyd entfärbt nicht zu concentrirte Farbstofflösungen fast vollständig zu blassem Gelb; Säuren rufen, wenn sofort zugesetzt, wieder die ursprüngliche Farbe hervor; dauert jedoch die Einwirkung des Kaliumhydroxyd's auch nur kurze Zeit, so erfolgt eine Zerstörung des Farbstoffes, denn nun bewirkt Säurezusatz keine Rothfärbung mehr.

Natriumcarbonat verändert die Farbe zu Violett; es tritt keine Entfärbung ein.

Zink- und Salzsäure entfärben nach einiger Zeit zu wasserheller Flüssigkeit.

Bleiacetat fällt den Farbstoff vollständig als rothbraunen Niederschlag.

Thonerde und

Zinnoxydhydrat geben in neutralen Lösungen prachtvolle violette Lacke.

Pflanzenfaser nimmt aus den Lösungen rasch den Farbstoff auf.

Characteristisch für den Phytolaccafarbstoff erscheint mir dessen Verhalten zu ätzenden Alkalien. Hierdurch unterscheidet er sich von einer grossen Anzahl rother theils in Früchten, theils in andern Pflanzentheilen sich findender Farbstoffe, indem diese hiebei in blaue, grüne, violette Nüancirungen übergehen, nicht aber sofort Entfärbung eintritt; denn dass die schwachgelbe Farbe der alkalischen Phytolaccafarbstofflösung jenen in den Pflanzensäften anwesenden anderwärtigen, durch Alkalien in ihrer Farbenintensität sehr gesteigerten Beimengungen zuzuschreiben ist, dürfte schon nach dem spectroscopischen Verhalten als das wahrscheinlichste festgestellt sein. Auch nehmen fast alle Pflanzenauszüge, selbst wenn kaum tingirt, durch Kaliumhydroxydzusatz mehr oder weniger intensive Gelbfärbungen an, und gleiches Verhalten zeigte mir auch der aus unreifen Phytolaccabeeren dargestellte Auszug in jenem Entwicklungsstadium, in dem noch kein rother Farbstoff sich gebildet hatte.

Es ergibt sich zunächst aus dieser Betrachtung die Thatsache, dass alle jene blauen, grünen, violetten Far-

bennüancen, welche in Farbstofflösungen, wie solche aus schwarzen Trauben, Heidelbeeren, Flieder, Malve, Liguster u. s. w. gewonnen werden, bei Einwirkung von Alkalien entstehen, nur Combinationsfarben sind, und dass diese Farbenreactionen sehr verschieden ausfallen werden, je nach der Reinheit der Farbstofflösung selbst, welche von der Wahl des Lösungsmittels, dem Reifungszustande oder durch beginnende Zersetzung wesentlich beeinflusst wird.

Wie den Farbstoff der Phytolacca habe ich den Farbstoff jener Caryophyllinen, welche oben zu spectroscopischen Versuchsreihen dienten, in seinem Verhalten gegen Reagentien in gleicher Weise geprüft und zwar von:

Chenopodium Quinoa.
Beta vulgaris var. rubr.
Amaranthus salicifolius.
Amaranthus caudatus.
Rumex Acetosa.

Alle diese verhielten sich ganz analog wie Phytolacca: Entfärbung der Lösungen zu Gelb durch Kaliumhydroxyd, Nüancirung zu Violett durch Natriumcarbonat, gleiches Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, Thonerdehydrat, Bleiacetat u. s. w.

Der Nachweis, dass der in Repräsentanten der verschiedenen Familien der Caryophyllinen enthaltene rothe Farbstoff identisch sei, dürfte somit auf Grund des erwähnten spectroscopischen Verhaltens, sowie gleicher chemischer Reactionen im vollsten Maasse geliefert sein.

Zur Reindarstellung des Farbstoffes der Caryophyllinen zog ich zunächst die Methoden von Mulder (Chemie des Weines 1856, S. 44, 228) und Glenard (Annal. d. Chim. et Phys. 3. LIV. 366) in Betracht, welche diese zur Isolirung des Rothweinfarbstoffes versuchten. Mulder zerlegte den Bleiniederschlag mit H^2S. Glenard dagegen behandelte die getrocknete Bleiverbindung mit salzsäurehaltigem Aether, mit nachheriger Extraction des in Aether unlöslichen Farbstoffes mittelst Alkohol. Der nach dieser Methode gewonnene Farbstoff des Rothweins, das Oenolin, soll nach der Formel $C^{10}H^{10}O^5$ zusammengesetzt sein. Berücksichtigt man jedoch, wie relativ gering der Farbstoffgehalt selbst der am stärksten tingirten Traubensorten ist, dass in der Bleiverbindung noch andere auch durch Extraction mittelst Aether sicher nicht zu entfernende Beimengungen enthalten sein müssen, so dürfte die durch obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung des Oenolins noch keineswegs als festgestellt anzunehmen sein, ja es wollte mir der Versuch, Formeln für solche Körper aufstellen zu wollen, a priori geradezu zwecklos erscheinen.

Für den in den Beeren der Phytolacca enthaltenen Farbstoff liegen die Verhältnisse zu einer Isolirung insofern wohl günstiger, da derselbe äusserst reichlich in dieser enthalten ist, anderseits dagegen aber rascher der Zersetzung unterworfen ist, wie schon Sorby zu bemerken glaubte.

Die Methode von Glenard lässt sich wohl zur Isolirung des Phytolaccafarbstoffes verwenden; derselbe ist gleichfalls in Aether unlöslich, wie der Weinfarbstoff, und Alkohol nahm mir aus der zersetzten Bleiverbindung

ersteren leicht auf. Es schien mir aber hier die längere Zeit dauernde Einwirkung der Salzsäure auf den theilweise schon vom Blei getrennten Farbstoff mehr verändernd einzuwirken als bei nachfolgendem Verfahren, welches ich auch dem von Mulder in Anwendung gebrachten vorzog.

Eine grössere Menge (3—4 Kilogramm) auf das Sorgfältigste bereiteten alkoholischen Phytolaccaauszuges, wobei nur die farbstoffreichsten frischen Beeren benutzt wurden, versetzte ich mit Bleiacetat; die nach kurzer Zeit in grossen Flocken abgeschiedene Bleiverbindung des Farbstoffes wurde zuerst mit gleichen Theilen Wasser und Alkohol, zuletzt mit reinem Alkohol ausgewaschen, hierauf in etwa 200 Gramm Alkohol vertheilt und durch verdünnte Schwefelsäure auf vier Mal in gerade zur Zersetzung des Bleiniederschlages ausreichender Menge zerlegt.

Es wurde hiebei nach jeweiligem Abfiltriren der Alkohol ergänzt. Bei dieser partiellen Zersetzung enthielten die ersten Portionen anscheinend den Farbstoff in reinster Form und wurden diese allein weiter berücksichtigt.

Bei langsamem Verdunsten hinterblieb ein fast schwarzvioletter Rückstand, welcher durch Extraction mit absolutem Alkohol in zwei Componenten weiter sich zerlegen liess:

1. in einen hellroth gefärbten unlöslichen Antheil von relativ geringerer Farbenintensität, getrocknet ein braunrothes Pulver bildend. Seine durch verdünnten Alkohol oder selbst Wasser erhaltene Lösung liess keine Absorptionsstreifen in Grün er-

kennen, nur eine continuirliche Verdunkelung des violetten und blauen Theiles des Spectrums, bei Kaliumhydroxydzusatz und grösserer Concentration nahezu übereinstimmend mit der in Fig. IV. b. gegebenen Absorption für bereits zersetzten Farbstoff,

2. in einem mit prachtvoll rothvioletter Farbe löslichen Antheil, welcher den Farbstoff der Phytolacca in reinster Form repräsentiren dürfte. Dieser allein zeigt die zwei für den rothen Farbstoff der untersuchten Caryophyllinen characteristischen Streifen in Grün, Fig. II. a, durch Kaliumhydroxyd sofort verschwindend, und möchte ich daher für denselben den Namen **Caryophyllinenroth** vorschlagen.

Nach Verdunsten und Erschöpfung mit Aether erhielt ich diesen Farbstoff als amorphes braunrothes Pulver.

Alle weiteren Versuche, solchen in einer zur Elementaranalyse geeigneten und dessen Reinheit gewährleistenden Form zu erhalten, schienen mir keinen befriedigenden Erfolg zu haben, und ich unterliess es daher, seine procentische Elementarzusammensetzung zu ermitteln. Als stickstoffreicher Körper erwies sich derselbe durch Bildung von Cyannatrium beim Erhitzen mit metallischem Natrium. Ueber dessen Verhalten zu Reagentien wäre anzuführen:

Das Caryophyllinenroth ist unlöslich in Aether, ätherischen Oelen; leicht löslich in Alkohol. Die wässerige oder alkoholische Lösung veränderte beim Hinzufügen von Säuren je nach Wahl derselben ein wenig die Nüancirung von Roth zu Violett.

Kaliumhydroxyd entfärbte sofort zu nur leicht gelb gefärbter Flüssigkeit.

Natriumcarbonat, Bleiacetat, nascirender Wasserstoff, Zinnoxyd, Thonerdehydrat zeigten übereinstimmendes Verhalten, wie ich es oben bereits für den Saft der Phytolacca angeführt habe.

Concentrirte Salpetersäure entfärbte sofort unter Gelbfärbung.

Concentrirte Schwefelsäure brachte keine characteristische Farbenreaction hervor; sie zerlegte den Farbstoff rasch unter Schwarzfärbung.

Auch den in den Wurzeln von Beta vulgaris anscheinend so reichlich enthaltenen Farbstoff suchte ich in oben angegebener Weise zu isoliren; ich erhielt aber, im Vergleich zu Phytolacca, nur sehr geringe Ausbeute. — Auch hier liess sich neben dem schön violetten Farbstoff die Anwesenheit eines mehr orangerothen Antheils von geringerer Farbenintensität nachweisen, welche gleichfalls in Wasser theilweise löslich als ein Gemenge von bereits verändertem Caryophyllinenfarbstoff mit noch andern Extractivstoffen angesehen werden muss.

Mit der Nachweisung zweier sich gegen Lösungsmittel wie auch durch ihr spectroscopisches Verhalten so different zeigender Farbstoffantheile dürfte die schon von Sorby gemachte Beobachtung eine genügende Erkärung finden, dass für den Phytolaccafarbstoff in alkoholischer Lösung die Absorptionsstreifen schärfer zum Vorschein kamen, als in wässeriger, da in letzterer relativ grössere Mengen des wohl continuirliche Absorption,

nicht aber die zwei Streifen in Grün gebenden Farbstoffgemenges vorhanden sein müssen.

Fassen wir die gewonnenen Resultate nun nochmals zusammen, so sind wir zunächst zur Annahme berechtigt, den in Chenopodium-, Beta-, Amaranthus-, Celosia-, Phytolacca-, Rumex-Arten auftretenden Farbstoff für identisch zu halten.

Dass derselbe in einzelnen Varietäten, Arten dieser Pflanzen bald reicher auftritt, bald völlig verschwindet, ja dass wir in der Lage sind, durch Kultur bald völlig farbstofffreie Varietäten, bald beliebig farbstoffreiche zu erzeugen, spricht keineswegs gegen die Berechtigung der aus der Descendenztheorie für den Caryophyllinenfarbstoff gezogenen Schlussfolgerung.

Als weiteres Resultat ergibt sich, dass der, in reichlichster Menge in den Phytolaccabeeren auftretende, Caryophyllinenfarbstoff als ein violettbraunes, amorphes Pulver erhalten wurde, das prachtvoll roth-violettgefärbte Lösungen gibt, und characterisirt ist durch zwei Absorptionsstreifen in Grün, welche durch Kaliumhydroxyd sofort aufgehoben werden.

Ferner dürfte anzureihen sein, dass sowohl innerhalb des Pflanzenorganismus schon, wie auch durch Einwirkung von Licht und Luft eine Zersetzung des Caryophyllinenfarbstoffes in der Weise eintritt, dass mit der Abnahme der Farbenintensität zugleich das Verschwinden der Absorptionsbänder gleichen Schritt hält, und dass hier einigermassen ähnliche Umänderungen stattfinden mögen, wie solche beim Reifen gewisser Früchte, der

herbstlichen Färbung der Blätter mit den Chlorophyllfarbstoffen eintreten. Der Farbstoff geht in kaum noch durch Absorptionsstreifen kenntliche anders gefärbte Modificationen von geringerer Farbenintensität über.

Wenn ich zum Schlusse noch versuchen sollte, das Caryophyllinenroth an eine der gekannten Farbstoffgruppen anreihen zu wollen, so bin ich mir wohl bewusst, dass dieses, auf Grund der gefundenen noch lückenhaften Thatsachen und unserer noch nicht zum Abschluss gelangten Kenntnisse über die Farbstoffe überhaupt, ein gewagtes Unternehmen sein möge. Immerhin scheint mir für solche kaum isolirbare Pflanzenfarbstoffe in deren Verhalten zu Alkalien ein wesentlicher Anhaltspunkt gegeben zu sein, wenn wir im Auge behalten, dass jene stickstofffreien Farbstoffe, welche als Chinone, als Phenolfarbstoffe bezeichnet werden, vorwiegend den Character von Säuren haben und mit Alkalien gefärbte Lösungen geben, gegenüber den stickstoffhaltigen Farbstoffen, z. Th. Azoverbindungen, welche — mehr basischen Characters — mit Säuren gefärbte Verbindungen liefern, die durch ätzende Alkalien aufgehoben und relativ leicht zerstört werden, z. B. Indigotin, Anilinfarbstoffe. An die letzteren dürfte sich das Caryophyllinenroth als stickstoffhaltiger Körper, nach seinem Verhalten gegen Alkalien, Säuren, nascirenden Wasserstoff, Thonerde, Pflanzenfaser u. s. w. zunächst anreihen.